

SYNTHESE VON 2,4-BIS(DIALKYLAMINO)PYRYLIUMSALZEN  
AUS 2-ACYL-1-CHLOR-ENAMINEN

Werner Schroth\* und Roland Spitzner

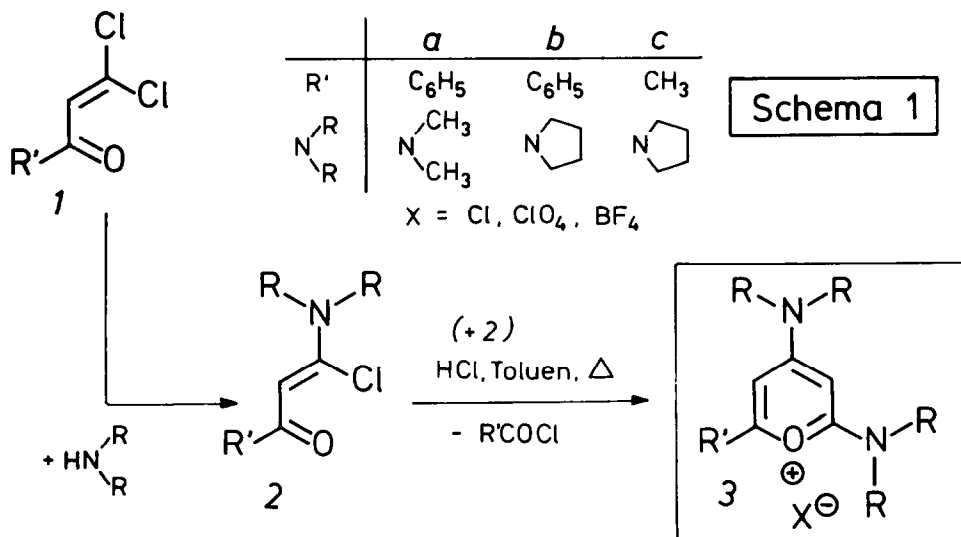
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie,  
DDR-4020 Halle, Weinbergweg 16

**Abstract:** 2,4-Bis(dialkylamino)pyrylium salts **3** are readily available by treatment of 2-acyl-1-chloro-enamines **2** with HCl at elevated temperature. The synthesis involves protolytic displacement of one acyl group in the primarily formed cyclization product. An independent and stepwise access, starting from **2**, is described.

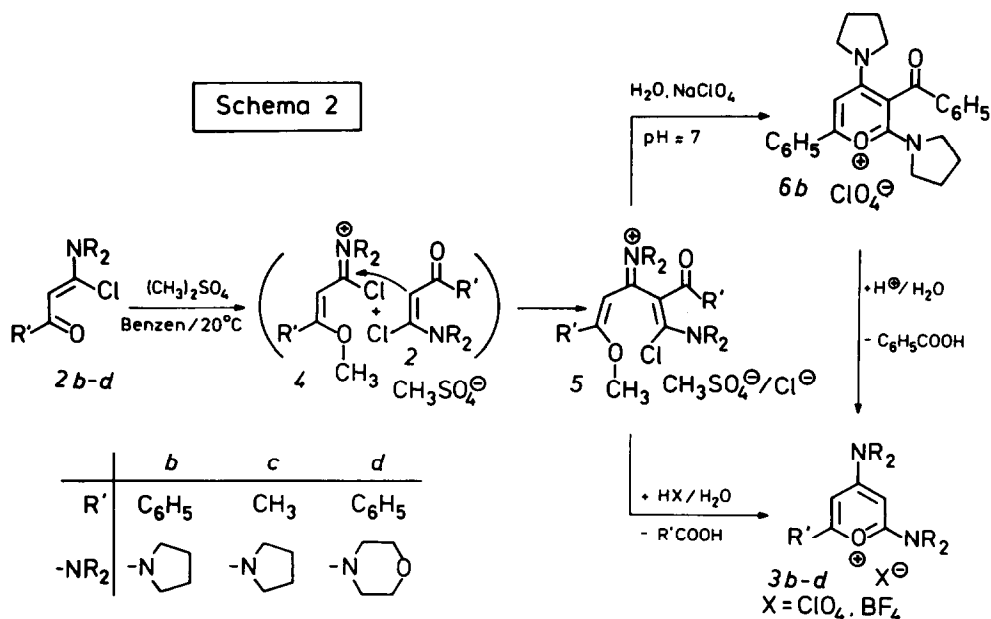
Pyryliumsalze haben breite syntheseschemische Bedeutung erlangt, da sie sowohl leicht gebildet werden als auch leicht und vielfältig mit nucleophilen Agentien reagieren können <sup>1)</sup>. Es sollte dann auch berechtigt sein, nach den Grenzen dieser Schlüsselrolle und insbesondere nach dem Einfluß von Donor-substituenten auf die Acceptorreaktivität des Pyryliumkations zu fragen <sup>2)</sup>. Einen repräsentativen Fall verkörpern 2,4-Bis(dialkylamino)pyryliumsalze. - Der bisher bekannte Zugang verläuft über sukzessive Aminolyse von 2,4-Dimethoxy-pyryliumsalz <sup>3)</sup>, er ist jedoch wegen konkurrierender Entmethylierung an der 2-Methoxygruppe erschwert <sup>4)</sup> und bezüglich der Vorstufen limitiert.

Wie wir fanden, erweisen sich die aus 2,2-Dichlorvinyl-ketonen (Acylketendichloriden) **1** und sekundären Aminen leicht erhältlichen 2-Acyl-1-chlor-enamine **2** als vorteilhafte Synthese-Edukte <sup>5)</sup> (Schema 1). Sie reagieren bei Erhitzen in Toluol unter Einleiten von HCl verblüffend glatt zu 2,4-Bis(dialkylamino)pyrylium-chloriden **3**, X = Cl; dabei wird eine Acylgruppe in Form von Acylchlorid entbunden <sup>6)</sup>. Die wasserlöslichen Produkte sind zweckmäßigerweise als Perchlorate (X = ClO<sub>4</sub>) oder Tetrafluoroborate (X = BF<sub>4</sub>) zu isolieren und zu charakterisieren <sup>7)</sup>. Auf diesem Wege gewonnenes **3c**, X = BF<sub>4</sub>, stimmt mit dem aus 2,4-Dimethoxy-6-methyl-pyrylium-hexafluoroantimonat gemäß Lit. <sup>3c)</sup> erhaltenen Präparat <sup>1</sup>H-NMR- und UV-spektroskopisch überein.

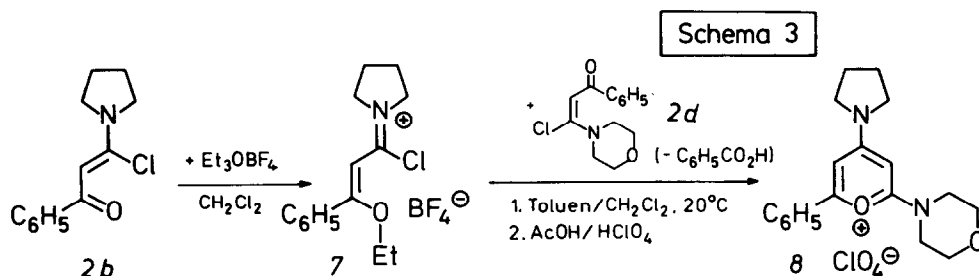
Der Reaktionsverlauf **2** → **3** wird durch eine schrittweise Synthese erhellt (Schema 2): Umsetzung der Acylchlorenamine **2b-d** mit Dimethylsulfat in Benzen bei Raumtemperatur liefert über in situ-Reaktion der Primäralkylierungsprodukte **4** mit noch vorhandenen **2** die hygroskopischen Chlorvinamidiniumsalze **5b-d** (Methylsulfat/Chlorid-Gemische). Sie lassen sich durch saure Hydrolyse



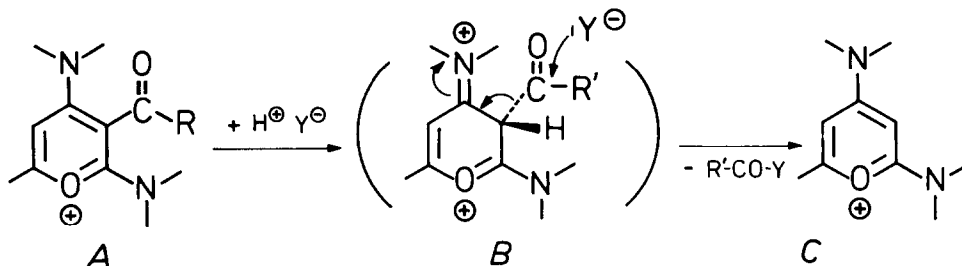
(z.B. AcOH/H<sub>2</sub>O/HClO<sub>4</sub> bzw. H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>) in die Bis(dialkylamino)pyryliumsalze 3b-d überführen, wobei ein Acylrest als Carbonsäure austritt<sup>8)</sup>. Dagegen wird im annähernd neutral gehaltenen Medium (H<sub>2</sub>O/NaOH/NaClO<sub>4</sub>, Raumtemp.) 5b zu 3-Benzoyl-pyryliumsalz 6b, X = ClO<sub>4</sub>, cyclisiert<sup>9)</sup>, das erst durch nachträgliche Säurebehandlung (AcOH/H<sub>2</sub>O/2% HClO<sub>4</sub>) unter Erwärmen rasch und quantitativ Entbenzoylierung zu Pyrylium-perchlorat 3b, X = ClO<sub>4</sub>, erfährt. Im Unterschied zu letzterem, das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (DMSO-d<sub>6</sub>) zwei Dubletts der Ringprotonen bei 5,66 (H<sup>3</sup>) und 7,32 (H<sup>5</sup>) ppm zeigt, gibt sich der Pyryliumkern von 6b, X = ClO<sub>4</sub>, nur noch durch ein Singulett bei 7,58 ppm zu erkennen.



Während bei Methylierung der 2 mittels Dimethylsulfats über 4 hinweg unmittelbar die Pyrylium-Präkursoren 5 entstehen, führt die Ethylierung mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat ausschließlich zu 4-analogen O-Alkylierungsprodukten, aus 2b entsprechend zu 7 (Schema 3). Die dann zwangsläufig erneut mit 2 vorgenommene Umsetzung eröffnet ebenso einen Zugang zu 2,4-Bis(dialkylamino)pyryliumsalzen 3 und bietet darüber hinaus, wie speziell Beispiel 8 demonstriert, die Möglichkeit zur Aminogruppen-Differenzierung im Heterocyclus<sup>10)</sup>.



Angesichts der genannten Befunde erscheint auch die direkte Selbstreaktion der 2 zu den Diaminopyryliumsalzen 3a-c in Anwesenheit von HCl plausibel: Statt Alkylierung gemäß 2 → 4 → 5, begünstigt Protonierung die entscheidende C,C-Bindungsknüpfung (Enamin- und Acylvinylchlorid-Reaktivität von 2). Letztlich fungiert ein Molekül 2 als synthetisches Äquivalent von 1-Chlor-1-dialkylamino-ethen ( $[C_2 + C_3]$ -Pyryliumsynthese; Klassifizierung in Lit.<sup>1)</sup>). Soweit die exemplarisch aufgezeigte Transformation 5 → 6 → 3 verallgemeinerungsfähig belegt, erfolgt die Desacylierung erst nach der Bildung des Pyryliumkations:



Wir haben anzunehmen, daß dieser Schritt via Protonaddition an C<sup>3</sup> von A zu Zwischenstufe B abläuft, im Prinzip also eine elektrophile Substitution am Pyryliumkation darstellt. Bereits hier deutet sich ein gegenüber bislang vorherrschender Kenntnis in der Pyryliumchemie anomales Reaktionsverhalten von 2,4-Bis(dialkylamino)pyryliumsalzen an, worauf gesondert eingegangen wird<sup>2)</sup>.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Vgl. A.T. Balaban, A. Dinculescu, G.N. Dorofeenko, G.W. Fischer, A.V. Koblik, V.V. Mezheritskij u. W. Schroth, Adv. Heterocycl. Chem., Suppl. 2 (1982). - A.T. Balaban, W. Schroth u. G. Fischer, Adv. Heterocycl. Chem. 10, 241 (1969).
- 2) R. Spitzner u. W. Schroth, nachstehende Mitteilung.
- 3) a) S. Sib, J. Carretto u. M. Simalty, Tetrahedron Lett. 1972, 217. - b) S. Sib u. M. Simalty, ibid. 1973, 3661. - c) S. Sib, Tetrahedron 31, 2229 (1975).
- 4) 2,4-Dimethoxy-6-methyl-pyryliumsalz wirkt als starkes Methylierungsmittel, vgl. l.c.<sup>3)</sup>, sowie P. Beak, Tetrahedron Lett. 1963, 863.
- 5) W. Schroth, R. Spitzner u. S. Hugo, Synthesis 1982, 199. - 2a aus 1, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und Dimethylammonium-dimethylcarbammat, Publikation in anderem Zusammenhang.
- 6) Unter analogen Bedingungen werden Acylketen-N,S-acetale bevorzugt als O-Protomierungsprodukte abgeschieden [z.B. Versuche mit (2-Methylthio-2-pyrrolidinovinyl)-phenylketen; vgl. W. Schroth, R. Spitzner u. B. Koch, Synthesis 1982, 203]. - Wie orientierend festgestellt, bringt die Verwendung von Lewisäure keine Vorteile: Aus 2, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, resultieren (z.B. mit SbCl<sub>5</sub>) überwiegend schwerlösliche Addukte, die bei wässriger Aufarbeitung Benzoylacetamide freisetzen.
- 7) 3a, X = ClO<sub>4</sub>: F. 299-303°C (Z.); 64%. - 3b, X = Cl: F. 282-285°C (Z.); 89%. - 3b, X = ClO<sub>4</sub>: F. 239-241°C (Z.); 80%. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 2,26 (m), 3,80 (m) [Pyrrolidin]; 5,66 (d, H<sup>3</sup>); 7,32 (d, H<sup>5</sup>), J = 2 Hz; 7,78 (m), 8,20 [aromat. H]. <sup>13</sup>C-NMR (DMSO) δ = 159,1, 157,6 (C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>); 153,8 (C<sup>4</sup>); 131,9 (aromat. p-C); 129,6 (aromat. ipso-C); 129,1, 126,1 (aromat. o-, m-C); 97,9 (C<sup>5</sup>); 79,4 (C<sup>3</sup>); 48,9, 47,3, 24,5, 24,3 (Pyrrolidin). UV (MeCN): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) 262,5 (4,59), 300 (4,00), 320 (3,83; Sch.), 350 (3,62; Sch.). - 3c, X = ClO<sub>4</sub>: F. 211-214°C (Z.). - 3c, X = BF<sub>4</sub>: F. 205-206°C; 16%.
- 8) 3b, X = ClO<sub>4</sub>: 74%. - 3c, X = ClO<sub>4</sub>: 26%. - 3c, X = BF<sub>4</sub>: 26%. - 3d, X = ClO<sub>4</sub>: F. 277-280°C (Z.); 45%. UV (MeCN): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) 264 (4,64), 306 (4,22), 324 (4,08; Sch.), 350 (3,90; Sch.).
- 9) 6b, X = ClO<sub>4</sub>: F. 218-220°C (Z.); 79%. UV (MeCN): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) 265 (4,61), 300 (4,04), 348 (3,73; Sch.).
- 10) Die O-Alkylierungsprodukte der 2 (z.B. 7) werden in der Regel als Rohprodukte verwendet (zur Eignung für andere Heterocyclensynthesen: Publikationen in Vorbereitung). - 8: 268-271°C (Z.); 35%. UV (MeCN): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) 264 (4,59), 305 (4,17).

(Received in Germany 28 May 1985)